Oxydationen mit Fluor

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Karl Humpert

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0044

Oxydationen mit Fluor

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Karl Humpert

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Herrn *Karl Humpert* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 15. Dezember 1925 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 15. Dezember 1925 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 15. Dezember 1925.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Prof. Dr. *Aug. Hagenbach*
Dekan.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VI, Fasciculus Quartus, Jahrgang 1923. Volumen IX, Fasciculus Tertius und Quartus, Jahrgang 1926.

MEINEN ELTERN GEWIDMET

Über Oxydationen mit Fluor I.

Vor einigen Jahren stellte *E. Brunner*[1]) im hiesigen Laboratorium Versuche an über die Einwirkung von Fluorgas auf Kaliumbisulfatlösung, und kam zur Überzeugung, dass sich dabei Kaliumpersulfat bilde im Sinne der Gleichung

$$2\,KHSO_4 + F_2 = K_2S_2O_8 + 2\,HF$$

Durch diese Reaktion würde die günstige Wirkung der Fluorionen bei der elektrochemischen Darstellung von Persulfaten, Perphosphaten und ähnlichen Perverbindungen in durchsichtiger Weise erklärt. Jene Versuche blieben aber in den qualitativen Anfängen stecken, da Dr. *Brunner* das Fluor nach der schwierig zu handhabenden *Moissan*schen Methode aus verflüssigtem Fluorwasserstoff entwickelte.

Schon damals wurde nun ein neues bequemes Verfahren zur Darstellung von Fluor aus geschmolzenem Kaliumbifluorid mit Graphitanoden bekannt, das zuerst von *W. L. Argo, F. C. Mathers, B. Humiston* und *C. O. Anderson*[2]) angegeben wurde, und das seither durch *F. Meyer* und *W. Sandow*[3]) eine ins Einzelne gehende Beschreibung erfahren hat. Mit dieser neuen Arbeitsweise kann man das reaktionsfähige Gas in grössern Mengen erhalten, und es gelang uns denn auch leicht, unter Wiederaufnahme der Versuche von *E. Brunner*, Kaliumpersulfat in festem krystallisiertem Zustand zu bereiten und zur Analyse zu bringen.

Wir leiten das Fluorgas mittels eines Rohres aus einem gegen Fluor und Fluorwasserstoff widerstandsfähigen Material in 70 cm^3 einer kalten, gesättigten wässrigen Lösung von Kaliumbisulfat. Schon nach wenigen Minuten zeigt die Lösung die Reaktionen der Persulfate, und nach mehrstündigem Einleiten beginnt das Salz sich in Krystallen an den Wänden des Platintiegels auszuscheiden. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 10 bis 12 Stunden ist die Wandung des Gefässes mit einer dicken Schicht von farblosen Krystallen bedeckt, während die Lösung lebhaft Ozon entwickelt und viel freie Flusssäure enthält.

Die Krystallmasse aus dem Tiegel wurde durch Abgiessen von der Mutterlauge befreit und zwischen Filtrierpapier abgepresst. Sie enthielt nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator etwa 78% $K_2S_2O_8$.

[1]) Helv. **3**, 818 (1920).

[2]) Journ. phys. Chem. **23**, 348 (1919); Tr. Am. El. Ch. Soc. **35**, 335 (1919); **36**, 207 (1919).

[3]) B. **54**, 759 (1921).

Sie wurde nun in heissem Wasser gelöst und durch rasches Abkühlen wieder krystallisiert. Diese Reinigung wurde zweimal wiederholt; die feinen weissen Krystallplättchen waren dann frei von Fluorionen und von Sulfationen und zeigten folgende Zusammensetzung:

I. 0,3158 gr Subst. gaben 0,2026 gr K_2SO_4
II. 0,3231 gr Subst. gaben 0,2075 gr K_2SO_4
III. 0,2297 gr Subst. gaben 0,3964 gr $BaSO_4$
IV. 0,2438 gr Subst. gaben 0,4209 gr $BaSO_4$
V. 0,3212 gr Subst. oxydierten 32,97 cm³ 0,07347-n. $FeSO_4$-lösung entsprechend 23,76 cm³ 0,1-n. $FeSO_4$
VI. 0,3355 gr Subst. oxydierten 34,53 cm³ 0,07347-n. $FeSO_4$-lösung entsprechend 24,97 cm³ 0,1-n. $FeSO_4$

$K_2S_2O_8$	Ber.	K 28,93	SO_4 71,07	O 5,92%
	Gef.	„ 28,78; 28,82	„ 71,02; 71,04	„ 5.91; 5,89%

Das Präparat gab alle Reaktionen der Persulfate (Zerfall des Salzes in wässriger Lösung in der Wärme unter Sauerstoffentwicklung, nachher ist SO_4'' nachweisbar; mit Silbernitrat entsteht schwarzes Silberperoxyd; Manganochloridlösung gibt in der Wärme Braunstein; aus Kaliumjodidlösung wird in der Kälte langsam, in der Hitze rasch Jod ausgeschieden) in schlagender Weise.

Diese Umwandlung von Kaliumbisulfat in Kaliumpersulfat erscheint als eine in theoretischer Beziehung nicht unwichtige Reaktion; die kürzliche Publikation von *A. Rius y Miró*[1]) über den Einfluss des Fluors bei elektrolytischen Oxydationen veranlasst uns dazu, sie schon jetzt, vor Abschluss unserer Arbeit zu publizieren.

Bisher ist nämlich in wässriger Lösung die Oxydation von Bisulfaten zu Persulfaten ohne Elektrolyse nicht verwirklicht worden, was *Fr. Foerster* in seinem ausgezeichneten Buche stark betont[2]). Die Darstellung von Kaliumpersulfat mit Hilfe von Fluorgas beweist, dass die Reaktion doch in wässriger Lösung ohne Elektrolyse möglich ist[3]). Wir fassen den Vorgang als direkte Oxydation des Bisulfats auf, und sehen die Wirkung des Fluors als eine Folge seines hohen Oxydationspotentials an, dem von allen sonst bekannten Oxydationsmitteln nur die mit hoher Stromdichte betriebene, mit ozonisiertem Sauerstoff polarisierte Platinanode gleicht, so dass es diesen beiden vorbehalten bleibt, Bisulfat in wässriger Lösung zu Persulfat zu oxydieren.

---

[1]) Anales de la Soc. Españ. de Física y Química **20**, 644 (1922).

[2]) Elektrochemie wässriger Lösungen, III. Aufl. (1922), S. 834, 836.

[3]) Das Verfahren ist durch ein Patentgesuch beim Eidg. Amt für geistiges Eigentum geschützt.

Oxydationen mit Fluor II. Darstellung von Ammoniumpersulfat [1])

Den ersten, vor einigen Jahren erschienenen Angaben[2]) über die Darstellung von Kaliumpersulfat durch Einwirkung von Fluorgas auf Kaliumbisulfatlösungen lassen wir heute, nach einer vorläufigen Abklärung der untersuchten Reaktionen, einige weitere Mitteilungen folgen; die vorliegende beschäftigt sich mit der Darstellung und Analyse von Ammoniumpersulfat[3]).

1. Einwirkung von Fluor auf gelöstes Ammoniumbisulfat.

In eine gesättigte Lösung von Ammoniumbisulfat (dargestellt durch Erhitzen von Ammoniumsulfat mit konz. Schwefelsäure und wenig Wasser[4]), löslich im gleichen Gewicht Wasser) wird in einem von Aussen mit Wasser gekühlten Platintiegel Fluorgas mittelst einer Platinröhre eingeleitet bis zur Bildung von Krystallen von Ammoniumpersulfat. Die Abscheidung tritt langsamer ein als beim analogen Versuch mit Kaliumbisulfat. Während der Oxydation beobachtet man reichliche Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff, und die Lösung zeigt ausser den für Persulfat charakteristischen Reaktionen die Fähigkeit, eine sehr verdünnte Manganosulfatlösung in der Kälte violett zu färben[5]). Das erhaltene rohe Ammoniumpersulfat wurde zwischen Filtrierpapier und dann im Vakuum getrocknet; es wies zunächst nur einen Gehalt von 82—89% $(NH_4)_2S_2O_8$ auf und war mit fluorhaltigen Salzen verunreinigt. Durch zweimaliges rasches Umkrystallisieren aus 60° warmem Wasser unter Kühlung mit Eis erhält man reine, von Fluorverbindungen freie, feine Krystallblättchen von Ammoniumpersulfat.

1,8697 gr Subst. verbrauchten (Abdestillieren des Ammoniaks unter Zusatz von *Devarda*'scher Legierung) 16,24 cm³ n. HCl.
0,8957 gr Subst. verbrauchten 7,85 cm³ n. HCl.
0,2848 gr Subst. gaben 0,3030 gr $BaSO_4$
0,5828 gr Subst. gaben 0,6221 gr $BaSO_4$
0,2822 gr Subst. oxydierten 34,37 cm³ 0,0718-mol. = 24,68 cm³ 0,1-mol. $FeSO_4$-lösung.
0,2962 gr Subst. oxydierten 36,17 cm³ 0,0718-mol. = 25,97 cm³ 0,1-mol. $FeSO_4$-lösung.

$(NH_4)_2S_2O_8$	Ber. NH_4 15,81	SO_4 84,19	O 7,01%
	Gef. „ 15,63; 15,79	„ 84,38; 84,49	„ 6,99; 7,01%

[1]) Bezügl. aller Einzelheiten verweisen wir auf die handschriftliche Originaldiss. von *Karl Humpert*, Basel 1925, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie.
[2]) *E. Brunner*, Helv. **3**, 818 (1920); *Fr. Fichter* und *Karl Humpert*, Helv. **6**, 640 (1923).
[3]) Schw. P. 104 906 (16. VI. 23).
[4]) Vgl. *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdb. d. anorg. Ch. **I**, I, 660.
[5]) Vgl. eine spätere Abhandlung.

Zur Bestimmung des Sulfat-ions fanden wir es vorteilhaft, das Persulfat durch Kochen mit verd. Salzsäure zu zerstören, was bedeutend rascher geht, als durch blosses Kochen mit Wasser.

2. Bestimmung von Ammoniak im Ammoniumpersulfat.

Treibt man ohne weitere Vorsichtsmassregeln Ammoniak aus Ammoniumpersulfat durch Kochen mit Natronlauge aus, so erleidet man einen erheblichen Verlust, indem das Ammoniak in der alkalischen Lösung durch das Persulfat-ion oxydiert wird. Diese Oxydation, als eindrucksvoller Vorlesungsversuch mit konzentriertem Ammoniak, Persulfat und etwas Silbernitrat längst bekannt[1]), verläuft auch ohne die Gegenwart eines Katalysators und verursacht unter diesen Umständen Fehlbeträge von ungefähr einem Zehntel der vorhandenen Ammoniakmenge; ein erheblicher Teil des oxydierten Ammoniaks findet sich als Nitrat in der alkalischen Lösung und wird beim Kochen mit *Devarda*'scher Legierung wieder als Ammoniak ausgetrieben. Ein gewisser Betrag aber geht stets (wohl im Wesentlichen als Stickstoff aus dem intermediär entstehenden Ammoniumnitrit[2]) verloren. Auch ohne Zusatz von Alkali zersetzt sich bekanntlich Ammoniumpersulfatlösung beim Stehen teilweise unter Nitratbildung[3]).

Zur Erlangung richtiger Analysenzahlen ist es darum notwendig, das Austreiben des Ammoniaks bei Gegenwart eines Reduktionsmittels vorzunehmen; die *Devarda*'sche Legierung ist nach unserer Erfahrung dazu sehr geeignet, obige Analysen sind mit diesem Hilfsmittel durchgeführt. Nach geschätzten Mitteilungen aus der Praxis hat sich dort eine der Ammoniakbestimmung vorausgehende Reduktion des Persulfats durch Kochen mit Oxalsäurelösung eingebürgert.

3. Erfahrungen mit dem Betrieb des Fluorapparates nach Argo, Mathers, Humiston und Anderson[4]).

Die Methode beruht auf der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbifluorid in einem elektrisch geheizten Graphittiegel, der als Kathode dient; die keulenförmige Anode besteht ebenfalls aus Graphit und hängt in einem durchbrochenen, als Diaphragma wirkenden Kupferrohr.

Schon *F. Meyer* und *W. Sandow*[5]) wiesen darauf hin, dass die Isolierung der Anode den heikelsten Punkt im Bau und Betrieb des Fluorapparates bildet. *Joseph Simons*[6]) hat an Stelle des früher dazu

[1]) *Hugh Marshall*, C. **1901**, I. 559.

[2]) Beim *Marshall*'schen Vorlesungsversuch wird durch den grossen Ueberschuss von Ammoniak die Nitritstufe festgehalten (vgl. *G. Oesterheld*, Z. anorg. Ch. **86**, 105 (1914)) und dadurch eine lebhafte Stickstoffentwicklung veranlasst,

[3]) *F. P.* und *W. D. Treadwell*, Qual. Analyse, 13. Aufl., S. 403 (1923).

[4]) J. phys. Chem. **23**, 348 (1919); Tr. Am. Electrochem. Soc. **35**, 341; **36**, 207 (1919)

[5]) B. **54**, 759 (1821).

[6]) Am. Soc. **46**, 2175 (1924).

verwendeten Flusspatplättchens (statt Flusspat eignet sich übrigens noch besser der weniger spaltbare Kryolith) eine Isolierung aus Portlandzement hergestellt; eine derartige Konstruktion hat sich auch bei uns sehr gut gehalten. Der oberste Teil des kupfernen Diaphragmarohrs wird mit einem Zementklotz ausgegossen, durch dessen Mitte eine ausgesparte Bohrung für den Stiel des Anodenhalters führt. Um die durch verschiedene Ausdehnungskoeffizienten bedingte Loslösung des Zements von Kupferrohr beim wiederholten Erwärmen zu vermeiden, legt man aussen um das Kupferrohr einen soliden schmiedeisernen Ring, der warm aufgezogen wird. Das lästige Durchsickern der Schmelze durch den Boden des Graphittiegels mit seinen unangenehmen Folgen lässt sich unschädlich machen, indem der Graphittiegel in einem 2 mm starken Kupfertiegel mit geschweisstem und gehämmertem Boden mit Hilfe eines dünnen Breis aus Portlandzement eingedichtet wird. Dieser Kupfertiegel passt seinerseits ohne grossen Spielraum in den ebenfalls aus 2 mm starkem Kupferblech angefertigten Innenraum (Heizmantel) des elektrischen Ofens. Das Hinaufkriechen der Salzschmelze in der Tiegelwand wurde dadurch vermieden, dass der Graphittiegel samt seinem Kupferüberzug höher gebaut wurde und 80 mm über den Heizmantel herausragte; in diesem obersten Rand wurde die Schmelztemperatur des Kaliumfluorids nicht mehr erreicht. Ausserdem besassen sowohl der Kupferüberzug des Graphittiegels als der kupferne Heizmantel 20 mm breite horizontale Ränder, die das Herunterfallen ausgeblühten Salzes verhinderten und den tiefer liegenden Teilen des Apparates Schutz gewährten. Diese Methode der Fluordarstellung wird an Bequemlichkeit und Leistungsfähigkeit übertroffen von einem kürzlich veröffentlichten Verfahren von *P. Lebeau* und *A. Damiens*[1]), dem sie vielleicht weichen muss; uns hat sie einstweilen vorzügliche Dienste geleistet, die Verunreinigung des erhaltenen Fluors mit Fluorwasserstoff und Kohlenstofftetrafluorid störten wenig.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

[1]) C. r. **181**, 917 (1925).

Oxydationen mit Fluor III. Einwirkung von Fluor auf trockene Bisulfate und Sulfate; Nachweis der Fluorsulfonate

1. Theoretisches.

Die früher[1]) aufgestellte Gleichung über die Reaktion zwischen Fluor und Kaliumbisulfat

$$2\ KHSO_4 + F_2 = K_2S_2O_8 + 2\ HF \qquad (1)$$

berücksichtigt den Umstand nicht, dass die Reaktion in wässriger Lösung vollzogen wird, und dass somit auch eine indirekte Wirkung des Fluors denkbar wäre, insofern dieses Halogen mit Wasser, neben Fluorwasserstoff, Wasserstoffperoxyd und ozonisierten Sauerstoff bildet. *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*[2]) erhielten aus starker Schwefelsäure mit Hydroperoxyd Sulfomonopersäure; *A. Rius y Mirò*[3]) hat aus rauchender Schwefelsäure mit Ozon Perschwefelsäure und Sulfomonopersäure gewonnen; *M. Le Blanc* und *R. Zellmann*[4]) bekamen durch Einwirkung von Kaliumpyrosulfat auf 3-proz. Hydroperoxyd eine Lösung, die alle Persulfatreaktionen gab. Die Entstehung von sauerstoffreichen Abkömmlingen der Schwefelsäure ist also mit Hydroperoxyd und mit Ozon möglich, wenngleich die angeführten Reaktionen unter ganz andern Umständen und viel unvollkommener verlaufen, als unsere Persulfatdarstellung. Es war darum notwendig, zu untersuchen, ob Fluorgas auch ohne die Gegenwart von Wasser mit Kaliumsulfat reagieren kann. Die Brauchbarkeit der Gleichung (1) ist übrigens durch die neue Bestimmung der Bildungswärme des Fluorwasserstoffs durch *H. v. Wartenberg* und *O. Fitzner*[5]) ganz wesentlich gefestigt worden.

Es sei nun vorausgeschickt, dass das Experiment die Bildung von Persulfat aus trockenem Bisulfat und Fluorgas bei Ausschluss von Wasser nach Gleichung (1) erwiesen hat. Durch alle diese Erfahrungen gewinnt das viel erörterte Problem der elektrolytischen Persulfatdarstellung[6]) eine neue Beleuchtung. Man kann Gleichung (1) auch mit Ionen schreiben

$$2\ HSO_4' + F_2 = H_2S_2O_8 + 2\ F' \qquad (2)$$

$$\text{oder}\quad 2\ SO_4'' + F_2 = S_2O_8'' + 2\ F' \qquad (3)$$

---

[1]) Helv. **6**, 640 (1923).
[2]) B. **33**, 124 (1900).
[3]) Helv. **3**, 358 (1920).
[4]) Z. El. Ch. **29**, 181 (1923).
[5]) Z. anorg. Ch. **151**, 313 (1925).
[6]) Vgl. dazu die klare Besprechung in *F. Fœrster*, Elektrochemie wässr. Lösungen, 3. Aufl., Leipzig 1922, S. 806.

und dadurch die hohe Elektroaffinität des Fluors klar zum Ausdruck bringen; die Gleichungen (1) und (3) stehen zueinander im selben Verhältnis wie die Gleichungen (4) und (5) über die Persulfatbildung an der Anode

$$\text{(chemisch)} \quad 2\,KHSO_4 + O = K_2S_2O_8 + H_2O \qquad (4)$$

$$\text{(elektrochemisch)} \quad 2\,SO_4'' = S_2O_8'' + 2\,\ominus \qquad (5)$$

Diese verschiedenen Schreibweisen sind alle gleichberechtigt; man wird die eine oder die andere anwenden, je nach dem Zusammenhang, in welchem die Reaktion betrachtet wird. Im Grunde genommen sind ja alle Vorgänge, die elektrochemischen und die sogenannten rein chemischen, vom Spiel der Elektronen bedingt und also gleicher Art. Wir rauben der Elektrochemie nichts von ihrer ungeheuren Bedeutung, wenn wir versuchen, ihre Glanzleistungen auch mit rein chemischen Mitteln zu vollbringen, um tiefer in das Wesen der Reaktionen einzudringen. Dass zur Nachahmung von anodischen Oxydationen an Platinelektroden das Fluor am besten imstande ist, lehrt ein Blick auf die Potentialtabelle der Anionenbildner, wo Fluor und ozonisierter Sauerstoff mit + 1,9 Volt nebeneinander an der Spitze stehen.

2. Einwirkung von Fluorgas auf festes Kaliumbisulfat.

Um eine Reihe von Versuchen gleichzeitig und unter vergleichbaren Bedingungen durchzuführen, brachten wir Proben von feinst gepulvertem trockenem Kaliumbisulfat in eine Reihe von Schiffchen aus dünnem Goldblech, die nebeneinander in eine flache Kupferschachtel gestellt wurden. Die rechteckige Kupferschachtel besass an den Schmalseiten kupferne Zu- und Ableitungsröhren, mit konusförmigen Ansätzen zur Verbindung mit dem Fluorapparat und mit kupfernen Trockenröhren; sie war durch einen ebenen Deckel verschlossen, der mit Schraubzwingen an den Schalenrand angedrückt und durch einen dazwischen gelegten Bleidraht gedichtet wurde.

Dauer der Fluorbehandlung: 13 Stunden

Angewandte Substanz . . .	0,3788	0,5104	0,8517
Gewicht des Produkts . . .	0,3838	0,5178	—
Gewichtszunahme in gr . . .	0,0050	0,0071	—
„ „ in % . . .	1,32	1,45	—
Verbrauch an 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	22,41 cm³	28,66 cm³	12,73 cm³
Gehalt an $K_2S_2O_8$	79,96 %	68,40 %	20,27 %

Die qualitativen Reaktionen des mit Fluor behandelten Salzes sind folgende:

1. Kaliumjodidlösung scheidet sofort etwas Jod aus, dessen Menge sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen erheblich vermehrt;
2. Silbernitratlösung gibt sofort schwarzes Silberperoxyd;
3. Manganochloridlösung gibt beim Erwärmen braunschwarzes Mangandioxyd-hydrat;
4. Verdünnte Manganosulfatlösung wird schwach violett.

Die Reaktionen 1—3 beweisen die Gegenwart von Persulfat; auf die Reaktion 4 kommen wir in einer späteren Abhandlung zurück. Die oben berechneten Prozentgehalte an Kaliumpersulfat entsprechen eigentlich der Summe aller vorhandenen Oxydationsmittel, die Jod freimachen (z. B. auch Sulfomonopersäure), und geben ein zu günstiges Bild vom Persulfatgehalt. Die Präparate enthalten ausserdem noch Fluorverbindungen, trotzdem sie durch Stehen im Vakuum von freier Flussäure befreit waren, und reagieren stark sauer. Der Gleichung

$$\underset{(272{,}36)}{2\,KHSO_4} + F_2 = \underset{(270{,}34)}{K_2S_2O_8} + 2\,HF$$

nach sollte durch die Behandlung mit Fluor eine geringe Gewichtsverminderung um 0,74% eintreten, nicht aber eine Gewichtsvermehrung.

Die Ausbeuten an Persulfat sind bei derartigen Versuchen, namentlich bei Bearbeitung grösserer Portionen, ziemlich unregelmässig; das kommt davon her, dass das fein gepulverte Kaliumbisulfat meist so heftig unter Erwärmung reagiert, dass es schon nach 15—20 Minuten zu einer schmierigen, reichlich Flussäurenebel ausstossenden Masse zusammenbackt. Am besten gelingt die Fluorbehandlung mit dünn aufgestreuten Lagen von Kaliumbisulfatpulver, die nach einer ersten Einwirkung nochmals gründlich gepulvert werden. So gelangten wir auch mit einer etwas grösseren Portion zu einem Persulfatgehalt von 31,17%.

3. Einwirkung von Fluorgas auf trockenes neutrales Kaliumsulfat.

Bei diesen Versuchen hatten wir mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass das aus dem amerikanischen Apparat stammende Fluor stets Fluorwasserstoffgas enthält, wodurch die Grundbedingung des Versuchs, die Anwendung säurefreien, neutralen Kaliumsulfats, erschüttert wurde. Mit ungereinigtem Fluor verlief darum die Reaktion ähnlich, wie wenn Kaliumbisulfat angewandt worden wäre, unter Bildung von Persulfat usw. Schliesslich gelang es, flussäurefreies Fluor zu bekommen mit folgender Anordnung. Das rohe Fluorgas passierte zuerst eine Kupferrohrschlange und dann zwei aus Kupfer konstruierte Waschflaschen, die mit körnigem, scharf getrocknetem neutralem Kaliumfluorid beschickt waren; alle drei Waschapparate wurden mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Das gereinigte Fluor gelangte dann in die Kupferschachtel mit neutralem Kaliumsulfat in Goldschiffchen; hinter der Schachtel sorgte eine letzte Kupferwaschflasche mit Kaliumfluorid gegen das Eindringen der Luftfeuchtigkeit. Beim Arbeiten mit diesem Apparat war nun keine Einwirkung des Fluorgases auf neutrales Kaliumsulfat festzuhalten. Mit neutralem, trockenem Ammoniumsulfat und gereinigtem Fluorgas liess sich ebensowenig eine in Betracht fallende Oxydation beobachten; diese Versuche

fallen aber noch unregelmässiger aus als die mit Kaliumsulfat, wegen der grossen Leichtigkeit, mit der Ammoniumsulfat Fluorwasserstoff bindet, wovon im nächsten Abschnitt die Rede ist.

4. Nachweis der Bildung von Fluorsulfonaten bei der Einwirkung von Fluor auf Sulfate und Bisulfate.

Schon bei der Darstellung von Kaliumpersulfat aus Kaliumbisulfatlösung mit Fluor und von Ammoniumpersulfat aus Ammoniumbisufatlösung mit Fluor war uns aufgefallen, dass die zuerst auskrystallisierenden rohen Persulfate hartnäckig Fluorverbindungen zurückhielten. Wir dachten zunächst an die schwer löslichen Bifluoride, allein es gelang uns bald, nachzuweisen, dass es sich hauptsächlich um die Salze der von *T. E. Thorpe* und *W. Kirman*[1]) entdeckten und von *Wilhelm Traube*[2]) und seinen Schülern gründlich untersuchten Fluorsulfonsäure HSO_3F handelt. Wir zerstörten zu diesem Zweck die Persulfate z. B. in mit rohem Fluor behandelten Proben von Kaliumsulfat durch Reduktion in alkalischer Lösung[3]) mit *Devarda*'scher Legierung, und erhielten dann mit Nitron-acetat einen fein krystallinischen, schwach gelblichen Niederschlag von Nitron-fluorsulfonat[4]). Zur Sulfationbestimmung wurde das Präparat in der Platinschale wiederholt mit Salzsäure abgedampft; die Fluorbestimmung wurde gasvolumetrisch[5]) durchgeführt, die Stickstoffbestimmung nach *Dumas*.

0,6271 gr Subst. gaben 0,3506 gr $BaSO_4$
0,7902 gr Subst. gaben 0,4401 gr $BaSO_4$
1,6328 gr Subst. gaben 23,60 cm³ SiF_4 (20°, 735 mm)
0,3382 gr Subst. gaben 42,80 cm³ N_2 (25°, 730 mm)

$C_{20}H_{17}N_4 \cdot SO_3F$	Ber. SO_4 19,42	F 4,61	N 13,59%
	Gef. „ 19,01; 19,09	„ 4,42	„ 13,48%

Eine oberflächliche Bestimmung der Löslichkeit des Nitronfluorsulfonats bei Gegenwart eines Überschusses von Nitronacetat zeigt, dass bei 0° in 100 cm³ sich 0,0054 gr des Salzes lösen; man kann den Niederschlag also auch zu ungefähren quantitativen Bestimmungen brauchen, indem man unter Berücksichtigung des Volumens eine Korrektion für den gelösten Anteil anbringt.

Wie schon *Wilhelm Traube* hervorhob, bildet sich das Ammoniumsalz der Fluorsulfonsäure besonders leicht. In Übereinstimmung damit fanden wir auch, dass mit fluorwasserstoffhaltigem Fluor behandelte Ammoniumsulfatpräparate speziell viel Fluorsulfonat enthalten. Aber auch bei der Behandlung der Kaliumsalze der Schwefelsäure mit Fluor wird reichlich Fluorwasserstoff als Fluorsulfonat gebunden. Wir

[1]) Z. anorg. Ch. **3**, 63 (1893).
[2]) B. **46**, 2525 (1913); B. **52**, 1272 (1919); B. **57**, 1038 (1924).
[3]) In der die Fluorsulfonate beständiger sind als in saurer Lösung.
[4]) *W. Traube*, B. **52**, 1276 (1919).
[5]) *O. W. F. Oettel*, s. *W. Hempel*, Gasanal. Methoden, 3. Aufl. (1900), S. 342. Vgl. auch *E. Brunner*, Helv. **3**, 822 (1920).

haben uns beispielsweise lange bemüht, durch Wägung der Salze vor und nach der Fluorbehandlung und durch Bestimmung des aktiven Sauerstoffs den Verlauf der Reaktion zu ermitteln. Namentlich solange wir die Bedeutung des Fluorwassergehaltes im rohen Fluor unterschätzten, hielten wir eine Einwirkung von Fluor auf neutrales Kaliumsulfat etwa nach der Gleichung (6)

$$2\,K_2SO_4 + F_2 = K_2S_2O_8 + 2\,KF \qquad (6)$$

für möglich; das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zur Gewichtszunahme müsste dann $16 : 38 = 0{,}421$ betragen, aber wir fanden im günstigsten Falle ca. 0.25. Als wir erkannt hatten, dass nur die Flusssäure im rohen Fluor durch Bildung von Bisulfat die Reaktion ermöglichte, liess sich eine ungefähre Gleichung aufstellen

$$3\,K_2SO_4 + F_2 + 2\,HF = K_2S_2O_8 + 3\,KF + KFSO_3 + H_2O$$

nach welcher das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zur Gewichtszunahme $16 : 60 = 0{,}266$, der Gehalt an Kaliumfluorsulfonat 23,70% sein sollte. Die beobachteten Werte des Gewichtsverhältnisses liegen zwischen 0,21 und 0,25, die Werte des Gehalts an Kaliumfluorsulfonat zwischen 15 und 18%, wonach also obige Gleichung den Verlauf einigermassen richtig wiedergibt.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

Oxydationen mit Fluor IV[1]). Qualitative und quantitative Verfolgung der Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Bisulfaten und Sulfaten.

1. Qualitative Beobachtungen.

Die mit Fluor behandelten Lösungen von Kaliumbisulfat und Ammoniumbisulfat, sowie solche von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat[2]) entwickeln reichlich ozonisierten Sauerstoff, der sich in grossen Blasen an der Wand des paraffinierten Glasgefässes zeigt, und besitzen in frischem Zustand eine auffallende Oxydationskraft.

a) Aus 0,5-n. Kaliumjodidlösung wird augenblicklich und reichlich Jod ausgeschieden; nach der Entfärbung der Lösung durch Natriumthiosulfat beginnt die Jodausscheidung von neuem und wird beim Stehen, rascher beim Erwärmen immer stärker. Diese Reaktionen gleichen völlig denen einer Mischung von Sulfomonopersäure und Perschwefelsäure.

b) Aus Silbernitrat fällt sofort schwarzes Silberperoxyd, das nach einigen Stunden wieder verschwindet. Die Bildung von Silberperoxyd ist eine bekannte Reaktion der Persulfate.

[1]) Vgl. Helv. **6**, 640 (1923).

[2]) Infolge der Bildung von Fluorwasserstoff bei der Einwirkung von Fluor auf Wasser und durch Fluorwasserstoff, der mit dem Fluor aus der Bifluoridschmelze entweicht, werden neutrale Sulfatlösungen sofort sauer, wobei allerdings die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen weniger hoch steigt als in Bisulfatlösungen.

c) Manganochlorid gibt beim Erwärmen Braunstein; auch dies ist für Persulfate charakteristisch.

d) Gibt man zu einer frisch fluorierten Lösung wenig einer verdünnten Manganosulfatlösung, so stellt sich schon in der Kälte eine je nach dem Grade der Oxydation durch Fluor mehr oder weniger intensive Violettfärbung ein; es handelt sich um Übermangansäure, wie unten nachgewiesen wird. Persulfate sind bekanntlich bei Gegenwart von Silbersalzen (infolge der katalytischen Wirkungen des Silberperoxyds) imstande, Manganosalz in saurer Lösung zu Permangansäure zu oxydieren[1]); um diese Reaktion kann es sich bei den fluorierten Lösungen nicht handeln[2]). *A. Travers*[3]) hat kürzlich nachgewiesen, dass Persulfate auch bei Gegenwart von Flußsäure die Fähigkeit erlangen, Manganosalz zu Permangansäure zu oxydieren. Es beruht dies auf einem Einfluss der Fluor-ionen auf die Manganionen und hängt mit der Beständigkeit des Manganifluorids zusammen, da Manganisalze die notwendige Vorstufe zur Permangansäure bilden. Sulfomonopersäure vermag Manganosalze nicht zu Permangansäure zu oxydieren, da sie in saurer Lösung stets durch Hydrolyse Hydroperoxyd bildet, das die Permangansäure zerstört. Reaktion d) steht also in einem gewissen Widerspruch zu Reaktion a).

e) Aus Kaliumbromidlösung wird augenblicklich Brom frei; Persulfate reagieren langsam, Sulfomonopersäure rasch im gleichen Sinne.

f) Verdünnte Chromalaunlösungen werden ziemlich schnell zu Chromtrioxyd oxydiert. Nach *Hugh Marshall*[4]) sind dazu Persulfate imstande, rasch aber nur bei Gegenwart von Silber-ion.

g) Eine konzentrierte Natriumacetatlösung reagiert stürmisch unter Entwicklung von Kohlendioxyd und unter Entweichen von Sauerstoff. *M. A. Gordon*[5]) hat Acetate mit Persulfaten in der Wärme oxydieren können, aber nicht in der Kälte. Nach *A. v. Baeyer*[6]) ist eine Mischung von Sulfomonopersäure und Kaliumpermanganat das stärkste Oxydationsmittel. Ein Versuch mit diesem ergab in der Tat ebenfalls eine Oxydation des Acetats, doch verlief sie weit weniger heftig, während sie mit Perschwefelsäure oder mit *Caro*'scher Säure allein unter den gleichen Umständen nicht gelang.

Von diesen Reaktionen ist die in der Kälte schon eintretende Oxydation von Manganosalz zu Permanganat speziell charakteristisch. Der Träger dieser Reaktion ist aber sehr vergänglich. Unter Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff geht im Verlauf einiger Stunden

[1]) *Hugh Marshall*, Ch. N. **83**, 76 (1901); *Harry E. Walters*, Ch. N. **84**, 239 (1901); *John V. R. Stehmann*, Am. Soc. **24**, 1204 (1902); *H. Proctor Smith*, Ch. N. **90**, 237 (1904); vgl. auch *Jean Vernay*, Chimie et Industrie **11**, 1093 (1924).

[2]) Der Verdacht, Kupferverbindungen (durch Angriff der kupfernen Zuleitungsröhren in die Lösung gelangend) hätten hier die Rolle des Oxydations-Katalysators übernommen, bestätigte sich nicht.

[3]) Bl. [4] **37**, 456—71 (1925).

[4]) Ch. N. **83**, 76 (1901).

[5]) J. phys. Chem. **18**, 55 (1914).

[6]) B. **33**, 2496 (1900).

die Fähigkeit zur Bildung von Permangansäure verloren, und zu gleicher Zeit verliert die Lösung auch die Fähigkeit zu den Reaktionen f) und g).

Dass es sich bei der Violettfärbung tatsächlich um Permangansäure und nicht um Manganisalze handelt, lässt sich durch Beobachtung des Absorptionsspektrums erkennen. Je nach der Natur des Anions sind die oft komplexen Manganisalze in Lösung rot bis violett gefärbt; so kann man beispielsweise aus Kalium-manganifluorid $K_2[MnF_5]$ durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und vorsichtiges Verdünnen mit Wasser Lösungen herstellen, deren Farbe von der einer Permanganatlösung mit blossem Auge kaum unterschieden werden kann. Ähnliche Farbtöne lassen sich mit Manganiphosphat, Manganisulfat oder Manganioxalat erzielen. Aber mit dem Spektroskop gelingt es augenblicklich, solche Lösungen von denen der Permangansäure zu unterscheiden, weil letztere bei geeigneter Verdünnung stets die charakteristischen fünf Absorptionsbanden zeigt, während Manganisalze eine gleichmässige Verdunklung des Gesichtsfeldes aufweisen[1]).

Wir haben viele Vergleichsversuche angestellt, um herauszubekommen, ob die in unsern Lösungen vorliegenden Mischungen von Persulfat und Fluorwasserstoff ähnlich wie bei *A. Travers* die Bildung von Permangansäure veranlassen. Nach *Travers* entwickeln Lösungen von Persulfat, wenn man sie mit Flußsäure ansäuert, in der Hitze besonders reichlich Ozon, und dieses Ozon ist das Agens, das die Oxydation von Manganosalz zu Permangansäure bewirkt[2]). *Travers* fand ferner, dass eine allzu grosse Konzentration an Flußsäure, z. B. 15% = 7,5-n., der Bildung der Permangansäure wieder abträglich ist, insofern die Hydrolyse des Persulfats einsetzt, die entstehende Sulfomonopersäure Hydroperoxyd bildet, und so die Permangansäure reduziert wird. Er fand endlich, dass die Mischung von Persulfat und Flußsäure, die er gewöhnlich bei 100° verwendet, zur Bildung von Permangansäure auch in der Kälte, wenngleich viel langsamer befähigt ist[3]). Alle Vergleichsversuche erwecken uns den Eindruck, dass die Reaktion mit frisch fluorierten Lösungen bei Zimmertemperatur ausserordentlich viel rascher als mit den nach *Travers* hergestellten Mischungen von Ammonium-persulfat und Flußsäure verläuft. — Einen Einfluss von Fluorsulfonsäure auf die Fähigkeit der Persulfate zur Bildung von Permangansäure konnten wir nicht finden. Dagegen scheint Kalium-fluorsulfonat die Hydrolyse der *Caro*'schen Säure

[1]) Vgl. *M. Sem*, Z. El. Ch. **21**, 427 (1915); andererseits betonen *Julius Meyer*, Z. anorg. Ch. **81**, 385 (1913), Z. El. Ch. **22**, 201 (1916), und *Julius Meyer* und *Walter Jaeschke*, Z. physikal. Ch. **83**, 281 (1913), die Ähnlichkeit der Abs.-spektren der verschiedenen Valenzstufen des Mangans.

[2]) Die Oxydation gelingt in der Tat leicht durch Einleiten von Ozon in 50 cm³ einer auf 0° abgekühlten 6,81-proz. Flußsäure, der eine 4 mgr Mn entsprechende Manganosalzlösung zugesetzt war.

[3]) Wir haben uns vergebens bemüht, diesen Versuch nachzumachen, er wollte uns in der Kälte nicht gelingen.

zu verlangsamen. Wenn man annähme, dass in den mit Fluor behandelten Lösungen die Zersetzung des Persulfats durch die Flußsäure die Oxydation von Mangano-ion zu Permanganat-ion auslöse, so wäre die im nächsten Abschnitt belegte Vermehrung des Persulfatgehaltes auf Kosten der ozonentwickelnden Substanz beim Stehen der fluorierten Lösungen auffallend.

Wir haben uns darum die Frage vorgelegt, ob die beobachtete Oxydationswirkung vielleicht auf eine unbekannte, hochoxydierte Verbindung[1]) zurückzuführen sei, und versuchten diese in ähnlicher Weise zu fassen, wie es *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*[2]) mit der Sulfomonopersäure getan haben. Wir fällten darum eine fluorierte Lösung mit Monobariumphosphat $Ba(H_2PO_4)_2$. Aber trotz sorgfältigster Eiskühlung während des Versuchs ging die Oxydationskraft dabei völlig verloren.

Die Gesamtheit der qualitativen Beobachtungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass die mit Fluor behandelten Sulfat- und Bisulfatlösungen ausser den Persulfaten vielleicht Sulfomonopersäure, vielleicht ein anderes vergängliches Oxydationsmittel enthalten, und dass sie darum wenigstens im frischen Zustand die auffallendsten Oxydationsreaktionen der wirksamsten Peroxyde und Persäuren besonders rasch und in besonders hohem Grade zeigen.

2. Quantitative Bestimmungen.

a. Analyse fluorierter Bisulfat- und Sulfatlösungen.

Unter den oben geschilderten Umständen konnte es nicht gelingen, die Bestimmungen der Oxydationskraft in zuverlässiger Weise zu deuten; wir haben dies vorläufig, aber mit viel Willkür, folgendermassen versucht.

Die Bisulfatlösungen verschiedener Konzentrationen wurden in einem geräumigen, mit Eis von aussen gekühlten Platintiegel mit Fluor behandelt. Nach beendeter Oxydation wird unter stetiger äusserer Kühlung in paraffinierten Erlenmeyerkolben mit eiskaltem destilliertem Wasser auf 200 cm^3 verdünnt und zur Titration je 20 cm^3 verwendet. Setzt man nun Kaliumjodid sofort (2—3 Minuten nach beendeter Fluorbehandlung) zu, so erhält man augenblicklich eine Jodausscheidung, die von Sulfomonopersäure, gelöstem Ozon und dem vergänglichen Oxydationsmittel (V. O.) herrührt. Nach raschem Weg-

[1]) Um das von *W. Traube*, B. **46**, 2522 (1913) entdeckte Per-pyrosulfat, $K_4S_4O_{14}$ kann es sich kaum handeln, da jenes Salz wohl mit Wasser ozonisierten Sauerstoff entwickelt, beim langsamen Zerfliessen aber Persulfat und viel Hydroperoxyd gibt.

[2]) B. **34**, 853 (1901). Wir können es nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass vielleicht *Baeyer* und *Villiger* bei diesem Versuch gar nicht, wie sie glaubten, Sulfomonopersäure isoliert haben, sondern vermutlich durch Umsetzung des Bariumphosphats mit Sulfomonopersäure die damals noch unbekannte, erst 1910 von *J. Schmidlin* und *Max Massini*, B. **43**, 1162 (1910), entdeckte Phosphormonopersäure, wodurch sich die auffallende Beständigkeit der erhaltenen Lösung erklären würde.

titrieren dieser ersten Jodausscheidung färbt sich die Lösung unverzüglich wieder, und nach dem Stehen über Nacht kann man das nachträglich ausgeschiedene, dem Persulfat entsprechende Jod titrieren ($H_2S_2O_8$ I). Lässt man nach der Verdünnung mit Eiswasser die Lösung 3—5 Stunden stehen, so ist der Ozongeruch verschwunden, aber trotzdem wird durch Kaliumjodidlösung immer noch sofort Jod freigemacht; diese Jodmenge haben wir willkürlich als Sulfomonopersäure in Rechnung gestellt, von der Gesamtmenge des unmittelbar freigemachten Jodes abgezogen, und dadurch die Summe von gelöstem Ozon und vergänglichem Oxydationsmittel festgestellt. Titriert man nun auch bei diesen Versuchen nach 12-stündigem Stehen die nachträgliche, dem Persulfat entsprechende Jodmenge ($H_2S_2O_8$ II), so findet man fast stets mehr als im ersten Versuch. Das Persulfat hat sich also beim Stehen unter Zersetzung des vergänglichen Oxydationsmittels vermehrt, was noch durch besondere Messungen festgestellt wurde. Bei unserer Analysenmethode wird naturgemäss stets zu viel von den sofort Jod ausscheidenden Stoffen und zu wenig Perschwefelsäure gefunden. *R. Wolffenstein* und *V. Makow*[1]) haben deshalb vorgeschlagen, die klassische Methode *v. Baeyer*'s so zu modifizieren, dass durch einen Überschuss von Natriumacetat die Wasserstoff-ionen-Konzentration herabgesetzt und so die Hydrolyse der Persulfate vermieden wird. Das Verfahren ist in unserm Falle nicht anwendbar, weil das vergängliche Oxydationsmittel mit dem Natriumacetat stürmisch reagiert. Nachher lässt sich aber noch immer eine augenblickliche Ausscheidung mit Kaliumjodid feststellen, was für das Vorhandensein von Sulfomonopersäure spricht.

Eine weitere Portion der fluorierten Lösung wurde verwendet zur gravimetrischen Bestimmung des vorhandenen Fluorsulfonat-ions in Form von Nitron-fluorsulfonat; diese Fällung muss rasch geschehen, weil die Fluorsulfonsäure beim Stehen der sauren Lösung allmählich gespalten wird. Um die Fällung der Nitron-fluorsulfonats durchführen zu können, muss aber das Persulfat, das mit Nitronreagens Trübungen bis flockige amorphe Fällungen gibt, zuerst reduziert werden; dazu hat sich Ferrosulfat bewährt. Das Gewicht des gefundenen Nitron-fluorsulfonats wurde korrigiert entsprechend seiner Löslichkeit und dem Fällungsvolumen.

Wir haben dann fernerhin versucht, durch acidimetrische Titration zu erfahren, wieviel freie Flußsäure die mit Fluor behandelten Lösungen enthalten. Dies böte einen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Menge des Fluorgases, das einfach mit dem Wasser der Lösung unter Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff reagiert hat, ohne die Sulfate anzupacken. Einwandrei wären aber solche Bestimmungen nur, wenn das Fluorgas frei von Flußsäure wäre; diese Bedingung ist beim ameri-

[1]) B. **56**, 1768 (1923).

kanischen Verfahren nicht erfüllt[1]), wir geben darum unsere Zahlen nicht wieder[2]).

Die unten folgende Tabelle I umschliesst die Resultate einer Serie von Versuchen; wir geben darin direkt die cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ an, welche auf 50 cm³ der fluorierten Lösung umgerechnet sind. Die Fluorsulfonsäure ist in gr angegeben und ebenfalls auf das ganze Volumen umgerechnet.

Tabelle I.

A. NH_4HSO_4

Versuchs-Nr.	1	2	3	4
Konzentrat.	153,2 gr/Lit.	696,8 gr/Lit.	696,8 gr/Lit.	696,8 gr/Lit.
	1,33 mol.	6,05 mol.	6,05 mol.	6,05 mol.
Dauer der Fluorbehandl.	2 h	2 h	4 h	5 h
Kühlung	Eis	Eis	Eis	Eis
O_3 + V. O.	71,75	271,40	37,00	494,20
H_2SO_5	35,00	—	33,00	—
$H_2S_2O_8$ I	2,25	331,70	492,10	692,70
$H_2S_2O_8$ II	8,10	398,40	495,20	742,30
HSO_3F	0,1937 gr	1,153 gr	0,8776 gr	1,5180 gr

B. $KHSO_4$

Versuchs-Nr.	5	6	7	8	9
Konzentrat.	50 gr/Lit.	60 gr/Lit.	77,28 gr/Lit.	388,6 gr/Lit.	388,6 gr/Lit.
	0,367-m.	0,4405-m.	0,567-m.	2,854-m.	2,854-m.
Dauer der Fluorbehandl.	2 h	2 h	4 h	3 h	3 h [3])
Kühlung	Eis	Eis	Eis	Eis	Eis
O_3 + V. O.	29,25	31,65	28,55	316,40	178,70
H_2SO_5	47,90	42,40	7,20	5,90	—
$H_2S_2O_8$ I	9,00	7,40	20,60	73,80	155,60
$H_2S_2O_8$ II	7,55	2,30	21,40	87,60	188,70
HSO_3F	0,1967 gr	0,4624 gr	0,4624 gr	1,462 gr	0,7721 gr

[1]) Vgl. die Bemerkung von *F. C. Mathers*, Tr. Am. Elektrochem. Soc. **36**, 209 (1919): „The sharp irritating odour is due to hydrofluoric acid, which is constantly being lost from the bath".

[2]) Störend wirkt bei den acidimetrischen Bestimmungen auch die infolge Hydrolyse der Fluorsulfonsäure in der sauren Lösung eintretende Vermehrung des Säuretitre's, *Traube* (B. 46, 2525 (1913)); es sei nur soviel von der acidimetrischen Titration mitgeteilt, dass die Menge der freien Säure in einzelnen Fällen (Vers. 7) 242,15 cm³ n. NaOH auf 50 cm³ Lösung erreichte; ihre Konzentration war damit 4,8-n., blieb also noch weit unter 7,5 n., der von *Travers* angegebenen Grenze.

[3]) $K_2S_2O_8$ krystallisiert aus!

C. $(NH_4)_2SO_4$

Versuchs-Nr.	10	11	12	13	14
Konzentrat.	120 gr/Lit.	180 gr/Lit.	180 gr/Lit.	197,7 gr/Lit.	220 gr/Lit.
	0,908-m.	1,36-m.	1,36-m.	1,49-m.	1,66-m.
Kühlung	Eis	Eis	Eis	Eis	Eis
Dauer der Fluorbehandl.	2 h	2 h	1½ h	2 h	2 h
O_3 + V. O.	90,10	131,55	43,87	195,65	148,25
H_2SO_5	49,05	12,07	17,90	5,20	16,17
$H_2S_2O_8$ I	1,70	13,38	2,55	34,95	5,25
$H_2S_2O_8$ II	3,30	13,65	5,13	40,15	16,62
HSO_3F	0,4237 gr	nicht best.	nicht best.	0,9780 gr	0,6156 gr

D. K_2SO_4

Versuchs-Nr.	15	16
Konzentrat.	81 gr/Lit.	81 gr/Lit
	0,465-m.	0,465-m.
Kühlung	Wasser	Eis[1])
O_3 + V. O.	6,92	33,20
H_2SO_5	—	0,50
$H_2S_2O_8$ I	10,00	1,25
$H_2S_2O_8$ II	11,00	1,40
HSO_3F	nicht best.	0,1237 gr

So unvollkommen diese Analysen auch sind — steckt doch in ihnen, ganz abgesehen von der Willkür in der Auslegung und Zuteilung der Oxydationswerte, die durch das oft unregelmässige[2]) und launische[3]) Funktionieren des Fluorapparates bedingte Ungleichmässigkeit — so lassen sie doch einige Schlüsse über den Verlauf der Reaktion zu:

α) die Ausbeute an Oxydationsmitteln ist umso besser, je konzentrierter die Lösung gewählt wird;

β) die Ausbeute an Oxydationsmitteln ist umso besser, je niedriger die Temperatur liegt. Diese zweite Bedingung durchkreuzt sich mit der ersten, insofern durch die tiefe Temperatur die Löslichkeit der Salze vermindert wird. Darum ergibt das leichtest lösliche der von uns untersuchten Salze, $NH_4 \cdot HSO_4$, die besten Ausbeuten an Oxydationsmitteln;

[1]) Ein Teil des Kaliumsulfats krystallisierte aus.

[2]) Unregelmässig in dem Sinne, dass trotz konstanter Elektrolysierstromstärke das entwickelte Gas durch Fluorwasserstoff und durch Kohlenstofftetrafluorid in wechselnden Mengen verunreinigt ist, wie z. B. das verschiedene Ergebnis der äusserlich gleichen Versuche 8 und 9 zeigt. Das uns ursprünglich vorschwebende Ziel, die angewandte Fluormenge zu messen, liess sich noch nicht erreichen.

[3]) Indem durch Polarisation oder durch Störungen wie Kurzschluss u. dgl. gelegentlich Unterbrechungen eintreten.

γ) die Ausbeute am wirksamsten Oxydationsmittel (O_3 + V. O.) ist relativ umso höher, je kürzer die Einwirkungsdauer ist, weil es beim Stehen sich teilweise gänzlich zersetzt, teilweise in Persulfat umwandelt;

δ) die relative Ausbeute an O_3 + V. O. ist in den verdünnten Lösungen der neutralen Sulfate höher als in den konzentrierten der sauren;

ε) die relative Ausbeute an Sulfomonopersäure (vorausgesetzt, dass es sich wirklich um diese Säure handelt) ist umso grösser, je verdünnter die Lösung;

ζ) die Menge der Fluorsulfonsäure dagegen steigt mit der Konzentration der Lösungen. Einen Zusammenhang zwischen der Fluorsulfonsäure und den peroxydierten Säuren haben wir nicht gefunden[1]).

b. Messung des freien Ozons in fluorierten Sulfatlösungen.

Die Oxydation von Manganosulfat zu Permangansäure lässt sich in flußsaurer Lösung durch Ozon bewerkstelligen [2]).

Wir haben uns deshalb die Frage vorgelegt, ob die beobachteten Oxydationswirkungen vielleicht auf das Vorliegen einer übersättigten Ozonlösung zurückzuführen sind. Die Löslichkeit des Ozons in Wasser ist aber gering, nach *Ladenburg*[3]) 10 cm³ O_3 im Liter = 0,0214 gr O_3 entsprechend 8,92 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$. Um die Löslichkeit in Kaliumbisulfatlösung kennen zu lernen, wurden 100 cm³ einer 2,854-molaren $KHSO_4$-lösung (388,6 gr/Lit.) bei 0° 6 Stunden lang mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt und titriert; 20 cm³ verbrauchten 0,21 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$, 1000 cm³ also 10,5 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_8$, was zu einer ganz ähnlichen Löslichkeit von 11,76 cm³ O_3 im Liter führt. Eine 3 Stunden lang bei 0° fluorierte Kalium-bisulfatlösung derselben Konzentration erreichte aber im Versuch 9 bei der Titration von 50 cm³ einen Verbrauch von 178,7 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ für das vergängliche Oxydationsmittel, oder umgerechnet auf 1 Liter 3574 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$, d. h. also das 350-fache dessen, was durch gelöstes Ozon erklärt werden könnte, man müsste schon eine ausserordentlich grosse Übersättigung annehmen. Ordnet man den Versuch so an, dass das tatsächlich vorhandene gelöste Ozon durch 3-stündiges Durchsaugen eines Luftstromes aus der fluorierten Lösung (im Platintiegel) in vorgelegte Kaliumjodidlösung gelangt, so erhält man einen Verbrauch an 0,1-n. $Na_2S_2O_3$, der im höchsten Fall[4]) (von sechs Versuchen) 1,30 cm³ aus

[1]) Vgl. Oxydationen mit Fluor III, Schluss.

[2]) Vgl. Fussnote 2 auf S. 604.

[3]) B. **31**, 2510 (1898): von älteren Bestimmungen sei abgesehen. *Franz Fischer* und *Hans Tropsch* nehmen, B. **50**, 766 (1917), bei 18° 0,98 gr O_3 im Liter an, im Gleichgewicht mit 100-proz. Ozon. Dieser Wert, obschon 50 mal so hoch als der obige, reicht aber auch noch nicht, um den Oxydationswert ausschliesslich dem gelösten Ozon zuzuschreiben.

[4]) $KHSO_4$, 2,3-mol., 4¾ Stunden lang bei Eiskühlung mit Fluor behandelt, das durch Passieren eines Waschgefässes mit Kaliumfluorid gereinigt war.

50 cm³ Lösung entsprach (neben 212,2 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ für das vergängliche Oxydationsmittel). Die gelöste Ozonmenge verbrauchte hier 26 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ auf 1 Liter, es lag also eine etwas mehr als doppelte Übersättigung vor; das vergängliche Oxydationsmittel aber macht das 164-fache vom gelösten austreibbaren Ozon aus.

Von den Titrationswerten unter O_3 + V. O. der Tabelle I entfällt also nur der kleinste Teil auf frei vorhandenes Ozon.

c. Messungen über die Veränderung fluorierter Bisulfatlösungen beim Stehen.

Aus der Tabelle I geht hervor, dass die Menge der Persulfate in den fluorierten Lösungen sich beim Stehen vermehrt, während O_3 + V. O. verschwindet. Diese Tatsache kommt noch deutlicher zum Ausdruck bei Tabelle II, wo die Änderung in gemessenen Zeiträumen bei Zimmertemperatur durch Titration verfolgt wurde. Die angewandte Lösung von Ammoniumbisulfat enthielt 395,0 gr/Liter oder war 3,43-mol., die Fluorbehandlung dauerte 30 Minuten, unter Eiskühlung; die Tabelle enthält die cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ bezogen auf 50 cm³ der Lösung. Versuch 6 weicht völlig ab; er wurde bis -5^0 aufbewahrt und enthielt darum auch nach 40 Min. noch sehr viel O_3 + V. O.

Tabelle II.

Versuchs-Nr. . . .	1	2	3	4	5	6
Zeit nach der Fluorierung (Min.) . .	0	10	25	55	65	40
Direkt ausgeschied. Jod (cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$)	39,05	36,15	17,25	14,45	10,75	43,60
nach 24 h ausgesch. Jod	0,60	2,25	6,00	6,95	8,00	1,40
Summe	39,65	38,40	23,25	21,40	18,75	45,00

Aus diesen Messungen lässt sich folgern, dass für die Erhöhung der Ausbeute an Persulfat eine nicht allzu wirksame Kühlung während des Fluoreinleitens vorteilhaft ist. In der Tat haben wir bei der Darstellung von kryst. Kaliumpersulfat[1]) und kryst. Ammoniumpersulfat[2]) die beim Einleiten des Fluorgases sich entwickelnde Wärme nicht abgeleitet. Ein derartiger Versuch (No. 23) ergab z. B. mit einer 4,26-mol. Lösung von Ammoniumsulfat nach zweistündiger Fluorbehandlung, wobei die Temperatur auf 39° stieg, keine direkt Jod abscheidende Substanz, aber einen Verbrauch von 224,5 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (auf 50 cm³ Lösung) für Ammoniumpersulfat, während bei der acidimetrischen Titration der entstandenen Flußsäure 162,25 cm³ n. NaOH

[1]) Helv. **6**, 640 (1923).
[2]) Oxyd. mit Fluor II, Helv. **9**, 467 (1926).

verbraucht wurden. Durch direkte Erwärmung der Lösung auf 50° liess sich in $2^1/_2$-stündiger Fluorierung (Vers. 24) sogar eine Persulfatbildung entsprechend 510,0 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ erzielen[1]). Bei den Bisulfatlösungen bewirkt die Anwendung solcher höherer Temperaturen eine unerwünschte Steigerung der Sulfomonopersäurebildung.

d. Messungen über die Reaktion von Fluor auf Wasser.

Da wir stets mit wässerigen Lösungen von Salzen gearbeitet haben, untersuchten wir auch die Einwirkung von Fluorgas auf Wasser unter ähnlichen Bedingungen, um zu ermitteln, ob eine Kollision zwischen den Reaktionen mit dem Salz und denen mit dem Lösungsmittel stattfindet. Während indessen die Behandlung von Bisulfatlösungen mit Fluor zur Bildung von Persulfat unter lebhafter Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff führt und nie Hydroperoxyd entsteht, liefert Fluor mit reinem Wasser im wesentlichen Hydroperoxyd unter nur geringer Gasentwicklung; der Geruch nach Ozon tritt erst etwa nach einer halben Stunde und nur schwach auf. Einige Messungen sind in Tabelle III vereinigt.

Tabelle III.

Versuchs-Nr.	1	2	3
Volumen	50 cm³	50 cm³	50 cm³
Dauer	20 Min.	40 Min.	60 Min.
Kühlung	Wasser	Wasser	Eis
H_2O_2 (cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$)	86,51 cm³	106,2 cm³	71,46 cm³
Fluorverbrauch	0,1643 gr	0,2018 gr	0,1359 gr
HF (cm³ n. NaOH)[2])	11,70	18,22	9,16
Gesamter Fluorverbrauch	0,3866	0,5480	0,3099
Auf H_2O_2 kommen	42,5%	36,8%	43,9%
Auf HF + O_2 kommen	57,5%	63,2%	56,1%
An H_2O_2 ist die Lösung	0,29-proz.	0,36-proz.	0,24-proz.

Versuch 3 fällt heraus, insofern wegen schlechterem Gang der Fluorentwicklung im ganzen trotz der längeren Zeitdauer weniger Fluor eingeleitet wurde. Extrapoliert man auf die normal verlaufenden Versuche, so lässt sich ein günstiger Einfluss der Eiskühlung auf die Hydroperoxydbildung erkennen.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

[1]) Über 50° tritt lebhafte Sauerstoffentwicklung ein.

[2]) Setzt sich zusammen 1. aus der dem H_2O_2 entsprechenden HF-menge; 2. der bei der Einwirkung von Fluor auf Wasser unter Sauerstoffentwicklung erzeugten HF-menge; 3. dem mit dem Fluorgas unabsichtlich mit eingeführten HF-menge; darum ist die Zahlenangabe der vorletzten Zeile nicht wirklich richtig.

Oxydationen mit Fluor V[1]).
Die Einwirkung von Fluor auf Alkaliacetate und die Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese.

1. Wirkung von Fluorionen auf die Elektrolyse von Acetaten.

Bevor wir an das Studium der Reaktion von gasförmigem Fluor mit Acetatlösungen herangingen, untersuchten wir den Einfluss eines Fluoridzusatzes auf die *Kolbe*'sche Reaktion. Die günstige Wirkung von Fluorionen auf anodische Oxydationsprozesse ist schon von verschiedenen Seiten festgestellt und untersucht worden[2]); es wurde dabei auch gelegentlich die elektrochemische Oxydation organischer Stoffe gestreift. Ohne auf die Erklärung der Wirkung der Fluorionen eintreten zu wollen, prüften wir experimentell nebeneinander die Elektrolyse von Kaliumacetatlösung ohne und mit Zusatz von Kaliumfluorid, unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen.

Ein innen paraffinierter Glaszylinder von 25 mm lichtem Durchmesser und 120 mm Höhe enthielt 70 cm³ einer 50-proz., mit 1—2 cm³ Eisessig angesäuerten Lösung von Kaliumacetat[3]). Als Kathode diente ein zylindrisch gebogenes, der Wand anliegendes Kupferdrahtnetz, als Anode eine in der Achse des Zylinders hängende Platindrahtspirale von 1 cm² Oberfläche; an Stelle eines Diaphragmas umhüllte ein weites glockenartiges, unten offenes paraffiniertes Glasrohr die Anode. Während der Elektrolyse wurde der Apparat von aussen mit Wasser gekühlt. Zum Ausgleich des Druckes im Anoden- und Kathodenraum geht das Kathodengas durch eine Waschflasche, in welcher der Wasserstand auf der gleichen Höhe erhalten wurde wie in den Auffangeinrichtungen für das Anodengas. Zur Vermeidung von Gasverlusten und zur Sättigung der Lösung wurde vor jeder Messung 10 Minuten lang vorelektrolysiert. Das Kohlendioxyd wurde in 2 Kaliapparaten aufgefangen und gewogen, das Äthan in Parallelversuchen in einem aliquoten Teil der aufgefangenen Gasmenge durch Explosionsanalyse bestimmt. Die Strommenge wurde im Kupfercoulombmeter gemessen.

---

[1]) Frühere Abhandlungen über Oxydationen mit Fluor vgl. Helv. **6**, 640 (1923).

[2]) *F. W. Skirrow*, Z. anorg. Ch. **33**, 25 (1903); *Erich Müller*, Z. El. Ch. **10**, 753, 776 (1903); *M. G. Levi*, *Ageno*, C. **1907**, I, 212; 526; *Fr. Fichter* und *A. Rius y Mirò*, Helv. **2**, 3 (1919); *A. Rius y Mirò*, An. Soc. Españ. fis. quim. **20**, 644 (1922); *N. Isgarischew* und *D. Stepanow*, Z. El. Ch. **30**, 138 (1924).

[3]) Der Säurezusatz reicht aus, um bei 30—40 Minuten Elektrolysendauer noch keine alkalische Reaktion auftreten zu lassen.

Die Tabelle I enthält das im Coulombmeter abgeschiedene Kupfer, die Volumina Äthan (nicht reduziert, da es sich ja nur um Vergleiche handelte), das Gewicht des Kohlendioxyds, das daraus berechnete Volumen des Kohlendioxyds, und die Stromausbeute; die Tabelle II gibt eine jeweils auf dieselbe Strommenge bezogene Zusammenstellung mit Berechnung des auf die Oxydation der Essigsäure entfallenden Stromanteils.

Tabelle I.

	ohne Fluorion		mit Fluorion[1])	
Äthan				
Coulombmeter (gr Cu) . .	0,1112	0,1132	0,2396	0,2458
cm³ C_2H_6	37,7	38,3	54,9	56,6
cm³ C_2H_6 ber. aus Cu	39,2	39,9	84,5	86,6
Stromausbeute[2])	96,2%	96,0%	65,0%	65,3%
Kohlendioxyd				
Coulombmeter (gr Cu) . .	0,1547	0,1632	0,1992	0,3273
gr CO_2	0,2047	0,2148	0,2055	0,3398
cm³ CO_2	103,6	108,7	104,0	171,9
gr CO^2 ber. aus Cu . . .	0,2142	0,2260	0,2758	0,4532
Stromausbeute[2])	95,6%	95,0%	74,5%	74,9%

Tabelle II.

	ohne Fluorion		mit Fluorion	
cm³ Äthan	37,7	38,3	54,9	56,6
cm³ CO_2 daraus berechnet	75,4	76,6	109,8	113,2
cm³ CO_2 gef.	74,4	75,6	125,1	129,1
Differenz	− 1,0[3])	− 1,0[3])	+ 15,3	+ 15,9
Oxydation d. $CH_3 \cdot COOH$	0%	0%	36,2%	36,7%
Summe der Stromausbeuten für Äthanbildung u. für Oxydation der $CH_3 \cdot COOH$			101,2%[3])	101,0%[3])

Schlussfolgerung: Ein Zusatz von Fluorid bei der Elektrolyse von Kaliumacetat an Platinanoden beeinflusst die Reaktion nicht im Sinne einer Verbesserung der elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese, sondern begünstigt den oxydativen Abbau der Essigsäuremolekel. Die durch die Fluorionen erzielte Erhöhung der Oxydationskraft der Anode ist der Elektrosynthese des Äthans abträglich.

[1]) 5 gr KHF_2 auf 70 cm³ 50-proz. $CH_3 \cdot COOK$-lösung.

[2]) Auf die Gleichung der *Kolbe*'schen Äthansynthese berechnet.

[3]) Fehler infolge Nichtreduktion des Äthanvolums auf Normalbedingungen.

2. Wirkung von gasförmigem Fluor auf Kaliumacetatlösung.

Schon *Henri Moissan*[1]) hat bei seinen klassischen Arbeiten mit Fluor die Einwirkung dieses Halogens auf Essigsäure untersucht und dabei an der Eintrittsstelle des Gases helle Feuererscheinungen beobachtet, die sehr häufig von Explosionen begleitet waren. Mit Acetaten erhielten wir ähnliche Wirkungen.

Gepulvertes, trockenes, krystallwasserhaltiges Natriumacetat wurde im Goldschiffchen in einer flachen Kupferschachtel[2]) dem Fluorstrom ausgesetzt. Nach wenigen Minuten erfolgt regelmässig eine heftige Explosion, durch welche die Kupferschachtel oft verbeult und verbogen wird. Bei Verwendung von wasserfreiem gepulvertem Natriumacetat verlief die Reaktion ruhiger, dafür war nach halbstündiger Einwirkung der Essigsäurerest völlig zerstört.

In gesättigten wässerigen Lösungen von Natriumacetat veranlasst der Fluorgasstrom ebenfalls Explosionen, deren Intensität sich bei fortgesetztem Einleiten steigert, wobei wieder Lichterscheinung zu beobachten ist. Kühlt man während des Einleitens stark, so dauert es 10—15 Minuten, bis eine Explosion auftritt, aber diese ist dann umso heftiger und schleudert gewöhnlich die Lösung aus dem Gefäss.

Wir mussten deshalb darauf verzichten, dieses erste, labile Produkt der Einwirkung von Fluor auf Alkaliacetat zu isolieren. Doch ergab die Untersuchung der fluorierten Lösungen wichtige Anhaltspunkte. Die Lösung entwickelt fortgesetzt Gasblasen und riecht stechend wie Essig-persäure; sie macht aus Kaliumjodid Jod frei, die Abscheidung verstärkt sich beim Stehen oder beim gelinden Erwärmen. An Stelle des stechenden Geruchs tritt bald der aromatische eines Esters. Mit schwefelsaurer Titansäurelösung konnte zwar Hydroperoxyd nicht sofort nachgewiesen werden, wohl aber nach dem Stehen über Nacht, weil durch die starke Schwefelsäure des Reagenses die allmähliche Hydrolyse der Essig-persäure veranlasst wird.

Alle Beobachtungen werden verständlich durch die Annahme, das Fluor greife die Acetate[3]) an der Carboxylgruppe an, genau wie der anodische Sauerstoff, und bilde aus ihnen Di-acetyl-peroxyd nach

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COOH \\ CH_3 \cdot COOH \end{matrix} + F_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ | \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} + 2\,HF \qquad (1)$$

Das Di-acetyl-peroxyd seinerseits zerfällt explosiv unter Bildung von Äthan und Kohlendioxyd, wenn durch die Reaktionswärme die Temperatur der Lösung genügend hoch gesteigert ist.

Genau wie im Falle der Persulfatbildung[4]) lässt sich natürlich die Gleichung (1) auch in Ionenschreibweise formulieren:

$$2\,CH_3 \cdot COO' + F_2 = (CH_3 \cdot COO)_2 + 2\,F' \qquad (2)$$

[1]) *H. Moissan*, Le fluor, Paris 1900, p. 244—245.
[2]) Vgl. Oxydationen mit Fluor III, Helv. **9**, 522 (1926).
[3]) Oder die Essigsäure, da die Lösung beim Einleiten von Fluor sofort sauer wird.
[4]) Vgl. Oxydationen mit Fluor III, Helv. **9**, 521 (1926).

Es handelt sich hier wie dort nicht um eine grundsätzliche, sondern nur um eine formale Verschiedenheit zwischen den Gleichungen (1) und (2).

Die Erkenntnis, dass gasförmiges Fluor auf Alkaliacetate genau wirkt wie die elektrochemische Oxydation an Platinanoden, indem hier wie dort als beständige Endprodukte Äthan und Kohlendioxyd entstehen (siehe unten Gleichung (7) und experimentelle Belege), erlaubt uns nun auch, eine Unklarheit aus der Welt zu schaffen, die unseren früheren Erörterungen über das Wesen der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese[1]) anhaftete. Ausgehend von der Überzeugung, dass elektrochemische und rein chemische Reaktionen im Grund genommen identisch sind, suchten wir nach einer Möglichkeit der Bildung von Peroxyden fetter Säuren an der Anode, entsprechend der damals allein bekannten chemischen Darstellung solcher Peroxyde aus den Anhydriden durch die Einwirkung von Bariumperoxyd, und glaubten darum, dass intermediär an der Anode sich Anhydride bilden müssten. Diese Vermutung ist von allen Seiten[2]) mit Recht zurückgewiesen worden; sie ist heute nicht mehr nötig[3]). Die fetten Säuren und ihre Salze werden durch die wirksamsten Oxydationsmittel wie Platinanode und Fluorgas direkt zu Di-acyl-peroxyden oxydiert, genau so wie Bisulfate zu Persulfaten, oder saure Phosphate zu Perphosphaten[4]); die Formulierung des Vorgangs an der Anode kann, in Anlehnung an die obigen Gleichungen (1) und (2), wiedergegeben werden durch die Gleichungen (1 a) oder (2 a).

$$2\,CH_3 \cdot COOH + O = (CH_3 \cdot COO)_2 + H_2O \qquad (1\,a)$$

$$2\,CH_3 \cdot COO' = (CH_3 \cdot COO)_2 + 2\,\ominus \qquad (2\,a)$$

Alle diese Reaktionen sind untereinander völlig vergleichbar, sie sind alle nur durchführbar mit Oxydationsmitteln von höchstem Potential[5]).

Das nach obiger Versuchsanordnung mit Fluor erzeugte Di-acetyl-peroxyd vermag durch Hydrolyse Essig-persäure zu liefern

$$CH_3 \cdot COO \cdot OOC \cdot CH_3 + H_2O = CH_3 \cdot COOOH + HOOC \cdot CH_3 \qquad (3)$$

oder die Essig-persäure kann auch durch direkte Oxydation der Essigsäure entstanden sein:

$$CH_3 \cdot COOH + H_2O + F_2 = CH_3 \cdot COOOH + 2\,HF \qquad (4)$$

[1]) Bull. Soc. vaud. Sc. nat. **51**, 532—533 (1917); Helv. **1**, 159—160 (1918); Tr. Am. Electrochem. Soc. **45**, 136—137 (1924).

[2]) *H. Gelissen*, Ontwikkeling der Chemie van de organische Peroxyden (1925); *R. E. Gibson*, Soc. **127**, 475 (1925); *H. Wieland*, A. **446**, 59 (1925).

[3]) Nur insofern spielt die Anhydridbildung eine Rolle, als nur solche Säuren beständige Peroxyde bilden, welche auch beständige Anhydride zu geben vermögen.

[4]) Die Bildung von Perphosphaten mit Hilfe von Fluor untersucht zur Zeit Herr *W. Bladergroen*.

[5]) In ihrer sonst abweisenden Kritik unserer Hypothese der *Kolbe*'schen Reaktion sagen *H. Wieland* und *F. G. Fischer*, A. **446**, 66 (1926): „Wir halten es durchaus für möglich, dass unter ähnlichen Bedingungen (d. h. bei der Elektrolyse mit hoher anodischer Stromdichte) auch Peroxyde organischer Säuren zu erhalten sind."

Die Zersetzung der Essig-persäure liefert Methylalkohol, oder an seiner Stelle in Gegenwart von Essigsäure den Essigsäure-methylester[1]):

$$CH_3 \cdot COOOH \longrightarrow CH_3 \cdot OH + CO_2 \quad (5)$$

$$CH_3 \cdot COOH + HOOOC \cdot CH_3 = CH_3 \cdot COO \cdot CH_3 + CO_2 + H_2O \quad (6)$$

Es galt nun noch, die Zulässigkeit dieser Annahmen experimentell durch den Nachweis der verschiedenen Reaktionsprodukte zu prüfen.

Di-acetyl-peroxyd. Wie schon oben bemerkt, ist es aussichtslos, das Di-acetyl-peroxyd selbst isolieren zu wollen[2]). Dagegen gelingt es verhältnismässig leicht, seine nach Gleichung (7) entstehenden Zersetzungsprodukte

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ | \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,CO_2 \quad (7)$$

zu fassen.

Wir leiteten Fluorgas in eine gesättigte Kaliumacetatlösung, die sich in einer kupfernen Waschflasche befand, und kühlten diese von aussen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung. Das Einleitungsrohr muss tief unter den Flüssigkeitsspiegel geführt sein, weil sonst die Gefahr besteht, dass die entweichende Gasmischung, die neben Kohlendioxyd, Äthan und Sauerstoff (aus der unabhängig von der Hauptreaktion verlaufenden Einwirkung von Fluor auf das Lösungswasser) enthält, durch die an der Mündung des Fluorrohres auftretenden, unter Feuererscheinung verlaufenden Explosionen gezündet wird. Die sich entwickelnden Gase enthalten stets noch einen Rest von Fluor, der infolge der ungenügenden Berührung zwischen den grossen Gasblasen und der Lösung nicht reagiert hat. Lässt man ihn beim Äthan, so nimmt dessen Explosionsfähigkeit rasch ab, da sich bald Kohlenstofftetrafluorid bildet. Nach vielen Fehlversuchen erkannten wir, dass mässig konz. Salzsäure am raschesten das freie Fluor bindet, indem gleichzeitig Chlor frei wird. Das Gasgemisch aus der Kupferflasche wurde deshalb über Salzsäure aufgefangen, mit dieser Säure 10 Minuten lang tüchtig geschüttelt, dann die Salzsäure folgeweise durch Wasser, durch Kalilauge (Absorption von Kohlendioxyd und von Chlor) und wieder durch reines Wasser ersetzt, und das so erhaltene gereinigte Gas der Explosionsanalyse unterworfen, wofür stets von Hause aus genügend Sauerstoff im Gemisch vorhanden ist. Wir geben die Resultate von 7 unabhängig voneinander durchgeführten Gasanalysen.

---

[1]) Vgl. *F. Fichter* und *H. Reeb*, Helv. **6**, 455 (1923).

[2]) Auch ganz abgesehen von der Explosionsgefahr ist schon deshalb wenig Aussicht vorhanden, Di-acetyl-peroxyd durch fortgesetzte Behandlung mit Fluor in irgend erheblicher Menge anzusammeln, weil eine längere Einwirkung den völligen Abbau der organischen Molekel veranlasst; vgl. auch oben.

Versuchs-Nr.	10	11	12	13	14	15	16
abgemessen cm^3 . . .	59,4	57,8	54,3	39,6	57,6	60,9	32,0
nach Explosion . . .	51,4	42,8	34,0	30,1	40,7	44,6	24,7
Kontraktion cm^3 . .	8,0	15,0	20,3	9,5	16,9	16,3	7,3
nach CO_2-Absorption .	44,8	30,4	18,2	22,6	27,5	31,0	18,9
CO_2 cm^3	6,6	12,4	15,8	7,5	13,2	13,6	5,8
Verhältnis $\frac{\text{Kontraktion}}{CO_2}$	1,21	1,21	1,28	1,26	1,27	1,20	1,25

C_2H_6 (Äthan) Ber. $\frac{\text{Kontraktion}}{CO_2}$ 1,25

CH_4 (Methan) „ „ 2,0

Durch diese Analysen ist das Vorliegen von Äthan somit sicher nachgewiesen.

Dass das aus der Kaliumacetatlösung entweichende Gasgemisch reichlich Kohlendioxyd enthält, erkennt man aus der raschen Absorption, die mit Kaliumhydroxyd eintritt, oder noch auffälliger aus der Bildung von Niederschlägen mit Bariumhydroxydlösung. Auf eine quantitative Bestimmung des Kohlendioxydes mussten wir wegen der durch den Rückhalt von freiem Fluorgas geschaffenen Schwierigkeiten einstweilen verzichten.

Essigsäure-methylester und Methylalkohol. Die zum Nachweis des Äthans lange bei tiefer Temperatur mit Fluor behandelten Lösungen lassen den Estergeruch besonders deutlich wahrnehmen. Durch Destillation wurde der Ester in der Vorlage in etwas konzentrierterer Form erhalten; er wurde mit Kaliumhydroxyd verseift, die erhaltene kleine Menge von Methylalkohol abdestilliert und nach *C. Simmonds*[1]) durch Oxydation zu Formaldehyd und durch die Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure nachgewiesen.

Schlussfolgerung. Die rein chemische Nachahmung der *Kolbe*schen elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese mit Hilfe von gasförmigem Fluor beweist aufs schlagendste, dass jene Synthese auf eine Oxydation zurückzuführen ist. Das Di-acetyl-peroxyd lässt sich bei der Reaktion von Acetaten mit Fluor soweit ansammeln, dass es sich durch die Explosionsanalyse des aus ihm entstehenden Äthans sicher zu erkennen gibt.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminiumfonds Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

[1]) C. **1912**, I, 754.

Curriculum vitae.

Ich, *Karl Leonhard Humpert*, von Basel (eingebürgert im Jahre 1924) wurde als Sohn des deutschen Bahnbeamten August Humpert und seiner Gattin Anna geb. Holder in Basel am 17. Sept. 1897 geboren. Ich besuchte die hiesige Primarschule, nach dem Überstehen einer mehrjährigen Krankheit die Untere Realschule, erwarb mir nach Absolvierung der Oberen Realschule an dieser Anstalt das Reifezeugnis und liess mich im Herbst 1918 an der Universität Basel immatrikulieren.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter widmete ich mich dem Studium der anorganischen Chemie und arbeitete während des Winter-Semesters 1921/22 und des Sommer-Semesters 1922 nach bestandenem Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe auf dem Gebiete der organischen Chemie. Diese Studien schloss ich mit dem zweiten Vorexamen ab und wandte mich im Herbst 1922 zur Ausführung einer Dissertation. Im Sommer-Semester 1920 und Winter-Semester 1920/21 war ich Assistent in den Vorlesungen über anorganische Experimentalchemie und Elektrochemie und begann im Winter-Semester 1922 als Unterrichtsassistent in der Anstalt für Anorganische Chemie die vorliegende Arbeit unter der wohlwollenden Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Die Arbeit wurde im Herbst 1925 abgeschlossen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und praktischen Übungen der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, E. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon und H. Zickendraht.

Ich spreche den genannten Herren für ihre Bemühungen meinen besten Dank aus, insbesondere Herrn Prof. Dr. F. Fichter für sein Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge im Unterricht und bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit.